



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002030237 A**(43) Date of publication of application: **31.01.02**

(51) Int. Cl

**C09D 11/00**  
**B41J 2/01**  
**B41M 5/00**  
**C09B 67/08**  
**C09C 1/00**  
**C09C 3/10**

(21) Application number: **2001137134**(22) Date of filing: **08.05.01**(30) Priority: **10.05.00 JP 2000137198**(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**(72) Inventor: **SANO TSUYOSHI**  
**WATANABE KAZUAKI**  
**TAKEMOTO KIYOHICO**

(54) **INK COMPOSITION FOR INK JET RECORDING  
AND CONTAIN PIGMENT COATED WITH RESIN**

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink composition for ink jet recording, having excellent printing stability, extrusion stability, and storage stability, and realizes good images, especially images having excellent color reproducibility.

**SOLUTION:** This ink composition for ink jet recording, comprising a colorant, a penetrating agent, a

water-soluble organic solvent, and water. Therein, the colorant is a pigment coated with a resin. The resin is a polymer containing anionic groups. The content of the pigment is in the range of 35 to 90 wt.% based on the colorant. The penetrating agent contains an acetylene glycol-based surfactant and/or a polysiloxane-based surfactant. The water-soluble organic solvent contains at least a polyhydric alcohol alkyl ether derivative (the alkyl contains three or more carbon atoms) and/or an 1,2-alkanediol.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30237

(P2002-30237A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 67/08	C 4 J 0 3 7
C 0 9 B 67/08		C 0 9 C 1/00	4 J 0 3 9
C 0 9 C 1/00		3/10	

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-137134(P2001-137134)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成13年5月8日 (2001.5.8)	(72) 発明者	佐 野 強 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-137198(P2000-137198)	(72) 発明者	渡 辺 和 昭 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平成12年5月10日 (2000.5.10)	(74) 代理人	100075812 弁理士 吉武 賢次 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂で被覆した顔料を含んだインクジェット記録用インク組成物

(57) 【要約】

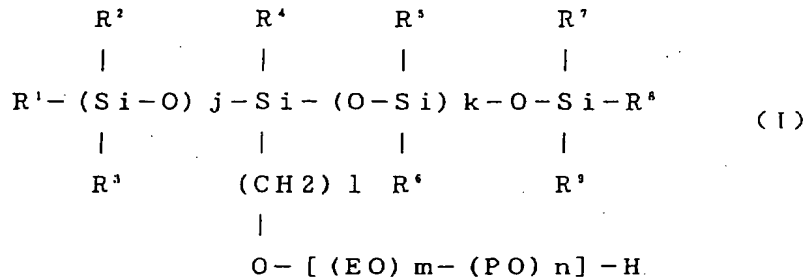
【課題】 印刷安定性、吐出安定性、および保存安定性に優れ、かつ良好な画像とりわけ色再現性に優れた画像を実現するインクジェット記録用インク組成物の提供。

【解決手段】 着色剤と、浸透剤と、水溶性有機溶剤と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、前記着色剤が顔料を樹脂により被覆してなるものであり、前記樹脂がアニオン性基を含有してなる高分子であり、かつ、前記着色剤に対する顔料の含有量が35～90重量%の範囲にあるものであり、前記浸透剤として、アセチレングリコール系界面活性剤、および／またはポリシロキサン系界面活性剤を含んでなり、前記水溶性有機溶媒として、アルキルの炭素数が3以上である多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、および／または1, 2-アルカンジオールを少なくとも含んでなるインク組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】着色剤と、浸透剤と、水溶性有機溶剤と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、

前記着色剤が顔料を樹脂により被覆してなるものであり、前記樹脂がアニオン性基を含有してなる高分子であり、かつ、前記着色剤に対する顔料の含有量が35～9



(上記式中、

$R^1 \sim R^9$ は、独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、

$j$ および $k$ は、独立して1以上の整数を表し、

$EO$ はエチレンオキシ基を表し、

$PO$ はプロピレンオキシ基を表し、

$m$ および $n$ は0以上の整数を表すが、但し $m+n$ は1以上の整数を表し、

$EO$ および $PO$ は、[ ]内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。)を含んでなり、

前記水溶性有機溶媒として、(c)インク組成物に対して1～15重量%の、アルキルの炭素数が3以上である多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、および/または(d)1, 2-アルカンジオールを少なくとも含んでなる、インク組成物。

【請求項2】前記顔料の一次粒子の最大粒子径が300nm以下であり、かつ一次粒子の平均粒子径が10～100nmの範囲にある、請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】前記着色剤の最大粒子径が1,000nm以下であり、かつ平均粒子径が300nm以下である、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】前記樹脂の数平均分子量が1,000～100,000である、請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】前記樹脂が含有してなるアニオン性基がカルボキシル基、スルホン酸基、またはホスホン酸基からなる群から選択され一種または二種以上のものである、請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記樹脂が有機アミンとの塩またはアルカリ金属との塩である、請求項1～5のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項7】前記樹脂とアルカリ金属との塩が、前記樹脂のカリウム塩である、請求項6に記載のインク組成物。

【請求項8】前記樹脂の酸価が30KOHmg/g以上

\* 0重量%の範囲にあるものであり、

前記浸透剤として、(a)インク組成物に対して0.1～5重量%のアセチレングリコール系界面活性剤、および/または(b)下記の式(I)で表されるポリシロキサン系界面活性剤：

【化1】

である、請求項1～7のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記着色剤が硬化剤または追加の高分子化合物をさらに含んでなる、請求項1～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】前記着色剤が、前記樹脂と前記顔料との混合溶融物を水に分散した状態に調製されてなるものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項11】前記混合溶融物が硬化剤または追加の高分子化合物をさらに含んでなる、請求項10に記載のインク組成物。

【請求項12】前記混合溶融物が有機溶媒を溶剤として用いることにより調製されてなるものである、請求項10または11に記載のインク組成物。

【請求項13】前記着色剤が、前記樹脂と前記顔料とからなる含水ケーキを用意し、その含水ケーキ中の、前記樹脂が含有してなるアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物により中和することによって得られるものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項14】前記含水ケーキが硬化剤または追加の高分子化合物をさらに含んでなる、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項15】前記含水ケーキが、樹脂と顔料とをアルカリ性水性媒体中に分散し、また、必要に応じて加熱処理を行なって樹脂をゲル化し、pHを中性または酸性にすることによって樹脂を疎水化して、樹脂を顔料に固着させることによって製造されるものである、請求項13または14に記載のインク組成物。

【請求項16】前記樹脂と顔料とに、硬化剤または追加の高分子化合物をさらに添加して、前記アルカリ性水性媒体中に分散させることを含んでなる、請求項15に記載のインク組成物。

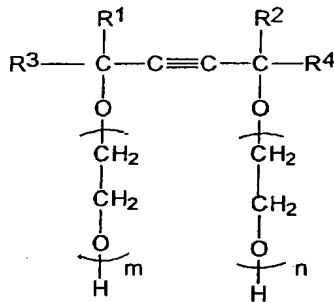
【請求項17】前記着色剤が、  
アニオン性基を有する樹脂またはそれを有機溶剤に溶解した溶液と塩基性化合物とを混合して中和し、この混合液に顔料を添加分散させて顔料分散液を得、この分散液に酸性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂を析出させて、顔料をアニオン性基を有する樹脂で被覆し、塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂のアニオン性基を中和して、水性媒体中に分散させることによって製造されるものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項18】前記多価アルコールのアルキルエーテル誘導体がトリエチレングリコールモノブチルエーテルである、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】前記1, 2-アルカンジオールが1, 2-ヘキサジオールである、請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項20】前記アセチレングリコール誘導体が、下記式で表わされる化合物である、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【化2】



【上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、および $\text{R}^4$ は独立してアルキル基を表す】

【請求項21】前記インクジェット記録用インク組成物が、シアンインク組成物、マゼンタインク組成物、イエローインク組成物、オレンジインク組成物、グリーンインク組成物、またはブラックインク組成物である、請求項1～20のいずれか一項に記載のインク組成物

【請求項22】前記シアンインク組成物における着色剤としての顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3、15:4、および60からなる群から選択される一種または二種以上の混合物であり、

前記マゼンタインク組成物における着色剤としての顔料が、C. I. ピグメントレッド122、202、および209からなる群から選択される一種または二種以上の混合物であり、

前記イエローインク組成物に用いられる着色剤としての顔料が、C. I. ピグメントイエロー74、109、110、128、および138からなる群から選択される一種または二種以上の混合物であり、

前記オレンジインク組成物に用いられる着色剤としての顔料が、C. I. ピグメントオレンジ36または43であり、そして前記グリーンインク組成物に用いられる着色剤としての顔料が、C. I. ピグメントグリーン7または36である、請求項21に記載のインク組成物。

【請求項23】インク組成物の表面張力が20～40 mN/mである、請求項1～22のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項24】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～23のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項25】請求項24に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、インクジェット記録方法に好ましくは用いられる、顔料系のインク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を高速で印刷可能であるという特徴を有する。

【0003】インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録用インク組成物に用いられる着色剤としては、色剤の彩度の高さ、利用できる色剤の種類の豊富さ、水への溶解性などの理由から水溶性染料が数多く使用されている。

【0004】しかし、一方で染料は耐光性および耐水性等の諸特性に劣ることがあり、よって染料系のインク組成物により印刷された印刷物は、耐光性および耐水性に劣ることになる。耐水性については、インク吸収層を有するインクジェット専用記録紙によって改善されているが、普通紙については未だ十分とは言えない。

【0005】顔料は、染料に比べて耐光性および耐水性に優れており、近年、耐光性および耐水性を改善する目的でインクジェット記録用インク組成物の着色剤として利用が検討されている。ここで、顔料は一般に水には不溶であるため、顔料を水系インク組成物に利用する場合には、顔料を分散剤と呼ばれる樹脂などと共に混合し、水に安定分散させた後にインク組成物として調製する必要がある。

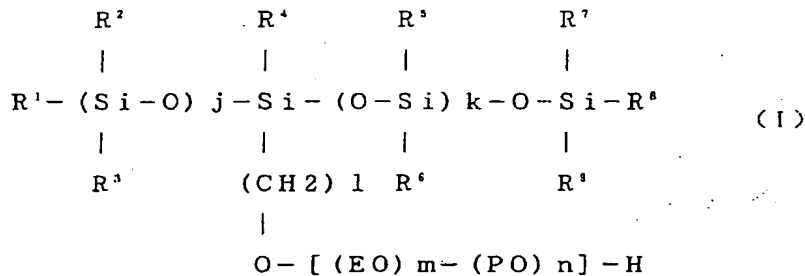
【0006】顔料が水系に安定に分散するためには、顔料の種類、粒径、用いる樹脂の種類、および分散手段等を検討する必要がある、これまで多くの分散方法および

インクジェット記録用インクが提案されている。例えば、特開平3-252467号公報では水、スチレン-マレイン酸共重合体、ε-カプロラクタム、および顔料からなるインク組成物が提案されており、また特開平3-79680号公報では水性媒体、スチレン-マレイン酸共重合体、および銅フタロシアニン顔料を含有するインク組成物が提案されている。

【0007】さらに、顔料を着色剤とするインク組成物にあっては、得られた画像の耐擦性の向上が課題とされている。すなわち、記録媒体の内部に浸透する染料とは異なり、顔料は記録媒体の表面に留まることから、何らかの手段によって耐擦性を改善する必要がある。

【0008】また、インクジェット記録用インクの着色剤として顔料の利用を考えた場合、顔料は染料に比べ耐光性および耐水性に優れている反面、利用できる着色剤の種類が染料に比べ少ない。実際にインクジェット記録用インクとして利用する場合には、耐光性および耐水性以外に色相についても十分検討する必要がある。

【0009】またさらに、インク組成物の浸透性を高くし、乾燥時間を短くし、また少ないインク量で大きな画素（例えばドット）を形成する提案もなされている。しかし、顔料系インク組成物にあっては、顔料およびその他の成分との関係で浸透性が十分付与されない場合や、



（上記式中、 $R^1 \sim R^8$ は、独立して、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 $j$ および $k$ は、独立して1以上の整数を表し、 $EO$ はエチレンオキシ基を表し、 $PO$ はプロピレンオキシ基を表し、 $m$ および $n$ は0以上の整数を表すが、但し $m+n$ は1以上の整数を表し、 $EO$ および $PO$ は、[ ]内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。）を含んでなり、前記水性有機溶媒として、（c）インク組成物に対して1～15重量%の、アルキルの炭素数が3以上である多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、および/または（d）1, 2-アルカンジオールを少なくとも含んでなるものである。

【0012】

【発明の具体的説明】本発明によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印刷方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

\* 浸透剤が顔料の安定な分散性を損なう場合があった。

【0010】

【発明の概要】本発明者等は、今般、樹脂で被覆した顔料を着色剤とし、さらに特定の浸透剤および水性有機溶媒を組み合わせたインク組成物が、印刷安定性、吐出安定性、および保存安定性に優れ、かつ良好な画像ととりわけ色再現性に優れた画像が実現できるとの知見を得た。

【0011】従って、本発明は、印刷安定性、吐出安定性、および保存安定性に優れ、かつ良好な画像ととりわけ色再現性に優れた画像を実現するインクジェット記録用インク組成物の提供をその目的としている。そして、本発明によるインク組成物は、着色剤と、浸透剤と、水性有機溶剤と、水とを少なくとも含んでなるインクジェット記録用インク組成物であって、前記着色剤が顔料を樹脂により被覆してなるものであり、前記樹脂がアニオン性基を含有してなる高分子であり、かつ、前記着色剤に対する顔料の含有量が35～90重量%の範囲にあるものであり、前記浸透剤として、（a）インク組成物に対して0.1～5重量%のアセチレングリコール系界面活性剤、および/または（b）下記（1）で表されるポリシロキサン系界面活性剤：

【化3】

【0013】本発明によるインク組成物は、基本的に、着色剤と、浸透剤と、水性有機溶剤と、水とを少なくとも含んでなる。本発明によるインク組成物は、印刷安定性、吐出安定性、および保存安定性に優れ、かつ良好な画像ととりわけ色再現性に優れた画像を実現することができるのと利点を有する。

【0014】着色剤

本発明によるインク組成物に用いられる着色剤は、顔料を樹脂によって被覆したものである。本発明にあっては、この樹脂はアニオン性基を含有してなる高分子であり、かつ着色剤に対する顔料の含有量が35～90重量%の範囲に置かれたものである。このような着色剤は、特開平9-151342号、特開平10-140065号、特開平11-209672号、特開平11-172180号、特開平10-25440号、または特開平11-43636号公報に記載されている。

【0015】a) 顔料

本発明における着色剤として顔料が用いられる。顔料としては、有機顔料およびカーボンブラックが挙げられ

る。有機顔料の具体例としては、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料またはアゾ系顔料などが挙げられる。また、カーボンブラックは、中性、酸性、塩基性カーボンのいずれであってもよい。本発明によるインク組成物に用いられる顔料の具体例としては下記のもの挙げられる。

【0016】シアンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15：3、15：4、15：34、16、22、60等；C. I. バットブルー4、60等が挙げられ、好ましくは、C. I. ピグメントブルー15：3、15：4、および60からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、これらの顔料はシアンインク組成物に対して0.5～10重量％程度、好ましくは1～5重量％程度含有してなる。マゼンタインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57：1、112、122、123、168、184、202、209等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントレッド122、202、および209からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、これらの顔料はマゼンタインク組成物に対して0.5～10重量％程度、好ましくは1～5重量％程度含有してなる。イエローインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14C、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185等が挙げられ、好ましくはC. I. ピグメントイエロー74、109、110、128、および138からなる群から選択される一種または二種以上の混合物である。また、これらの顔料はイエローインク組成物に対して0.5～10重量％程度、好ましくは1～5重量％程度含有してなる。

【0017】オレンジインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ36もしくは43またはこれらの混合物である。また、これらの顔料はオレンジインク組成物に対して0.5～10重量％程度、好ましくは1～5重量％程度含有してなる。グリーンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントグリーン7もしくは36またはこれらの混合物である。また、これらの顔料はグリーンインク組成物に対して0.5～10重量％程度、好ましくは1～5重量％程度含有してなる。

【0018】ブラックインク組成物に使用される顔料としては、三菱化学製のNo. 2300、900、MCF 88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等；コロンビア社製のラヴェン5750、5250、5000、3500、1255、700等；キャボット社製のリガール400R、330R、660R、モグルL、モナーチ700、800、880、900、1000、1100、1300、1400等；デグッサ社製のカラーブラックFW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、プリンテックス35、U、V、140U、スペシャルブラック6、5、4A、4等；が挙げられ、これらの一種または二種以上の混合物として用いてよい。また、これらの顔料はブラックインク組成物に対して0.5～10重量％程度、好ましくは1～5重量％程度含有してなる。

【0019】また、本発明にあつては、着色剤に対して、顔料の含有量は35～90重量％程度、好ましくは50～90重量％程度の範囲に置かれる。顔料の含有量がこの範囲に置かれることで良好な着色剤が得られる。さらに、本発明において用いられる顔料は、一次粒子としての最大粒子径が300nm程度以下であり、好ましくは200nm程度以下であり、かつ、かつ一次粒子の平均粒子径が10～150nm程度、好ましくは10～100nm程度の範囲にあるものが好ましい。

【0020】本願発明による着色剤は、顔料が、後記の樹脂、必要に応じて硬化剤または追加の高分子化合物によって被覆されるものであるが、その着色剤の最大粒子径は1、000nm以下であることが好ましく、より好ましくは500nm以下である。また、その着色剤の平均粒子径は300nm以下であることが好ましく、より好ましくは250nm以下である。本発明の好ましい態様によれば、着色剤はその最大粒子径が1、000nm以下で、かつ平均粒子径が300nm以下であるものが好ましい。

#### 【0021】b) 樹脂

本発明にあつては、樹脂は顔料を被覆して着色剤を形成させるものである。着色剤を構成する樹脂は、水に対して自己分散能または溶解能を有し、かつアニオン性基（酸性）を有する高分子の化合物を用いる。この樹脂は、通常、数平均分子量が1、000～100、000範囲程度のものが好ましく、3、000～50、000範囲程度のものが特に好ましい。また、この樹脂は有機溶剤に溶解して溶液となるものが好ましい。樹脂の数平均分子量がこの範囲であることにより、着色剤における被覆膜として、またはインク組成物における塗膜としての機能を十分に発揮することができる。

【0022】樹脂は、それ自体が自己分散能あるいは溶解能を有するものであつても、またはその様な機能が付加、導入されたものであつてもよい。従つて、例えば、

有機アミンやアルカリ金属を用いて中和することにより、カルボキシル基、スルホン酸基、またはホスホン酸基等のアニオン性基を導入されてなる樹脂であってもよい。また、同種または異種の一または二以上のアニオン基が導入された樹脂であってもよい。本発明にあっては、塩基をもって中和されて、カルボキシル基が導入された樹脂が好ましくは用いられる。

【0023】このように、本発明にあっては、樹脂は、アルカリ金属や有機アミンの塩の形で使用されることが好ましい。塩形態での樹脂を用いた場合、再分散性と信頼性に優れたインク組成物を提供することができる。樹脂とアルカリ金属との塩の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩が、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の塩、より好ましくは水酸化カリウムとの塩が挙げられる。また樹脂の有機アミンの塩の具体例としては、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリンの如き揮発性アミン化合物との塩；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の揮発しにくい高沸点の有機アミン等の塩が挙げられる。

【0024】アニオン基を有する樹脂中のアニオン性基の量は、酸価が30KOHmg/g程度以上、好ましくは50~250KOHmg/g程度範囲がより好ましい。樹脂の酸価がこの様な範囲であることにより、着色剤における塗膜化した顔料の貯蔵安定性が向上し、また記録画像の耐水性が著しく向上するとの効果が可能となる。

【0025】本発明に用いられる樹脂の具体例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニル系、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、尿素樹脂等のアミノ系の材料；熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコーン系、フッ素系高分子化合物、あるいはそれらの共重合体または混合物などのアニオン性基を有する材料などが挙げられる。

【0026】本発明における樹脂は、予め樹脂それ自体に、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基または $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合（ビニル基）等の反応性活性基をペンダントさせたり、または反応性活性基を有する架橋剤、例えば、メラミン樹脂、ウレタン樹脂エポキシ樹脂、エチレン性不飽和モノマーやオリゴマー等の光硬化剤等を混合して用いてもよい。この様な処理を施した樹脂は、顔料の被覆壁の耐溶剤性や耐久性などの特性を一層向上させることができ、また、インク組成物が記録媒体上に塗膜を形成した後の膜強度を高めるとの利点を与える。

【0027】上記樹脂の中、アニオン性アクリル系樹脂は、例えば、アニオン性基を有するアクリルモノマー（以下、アニオン性基含有アクリルモノマーという）と、更に必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、およびホスホン酸基からなる群から選ばれる1個以上のアニオン性基を含むアクリルモノマーが挙げられ、これらの中でもカルボキシル基を有するアクリルモノマーが特に好ましい。

【0028】カルボキシル基を有するアクリルモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。スルホン酸基を有するアクリルモノマーの具体例としては、スルホエチルメタクリレート、ブチルアクリルアミドスルホン酸等が挙げられる。ホスホン酸基を有するアクリルモノマーの具体例としては、ホスホエチルメタクリレート等が挙げられる。

【0029】アニオン性基含有アクリルモノマーと共重合し得る他のモノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等のような（メタ）アクリル酸エステル；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等のような脂肪酸とオキシラン構造を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のようなスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等のようなイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等のようなマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等のようなフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチル

アミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

【0030】架橋性官能基を有するモノマーとしては、以下のものが挙げられる。ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーは、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に製造することができる。あるいは、上述した水酸基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによって容易に製造することができる。イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物は、ジイソシアネート化合物と公知のブロック剤とをモル比で約1:1の割合で付加反応させることによって容易に得ることができる。

【0031】エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。1、3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1、3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1、3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0032】重合開始剤としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロキシドパーオキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のような過酸化物質；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2、4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル等のようなアゾ化合物などが挙げられる。

【0033】アニオン性基含有アクリルモノマーと、更に必要に応じて、これらのモノマーと共重合し得る他の

モノマーを重合する際に使用する溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット等のような脂肪族炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素系溶剤；酢酸ブチル等のようなエステル系溶剤；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン等のようなケトン系溶剤；メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のようなアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等のような非プロトン性極性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は2種以上を併用して用いることもできる。

#### 【0034】c) 硬化剤または追加の高分子化合物

本発明にあっては、着色剤は、硬化剤および/または追加の高分子化合物を含んで成る前記樹脂により顔料を被覆してなるものが好ましい。硬化剤または追加の高分子化合物は、着色剤の被覆膜を硬化し、また印字の耐擦性を高める。

【0035】本発明における硬化剤の具体例としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、トリメチロールフェノール、その縮合物等のフェノール樹脂、テトラメチレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタレンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、それらの変性イソシアネートやブロックドイソシアネート等のポリイソシアネート、脂肪族アミン、芳香族アミン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、ポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート等の酸無水物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、グリシジルメタクリレート共重合体、カルボン酸のグリシジルエステル樹脂、脂環式エポキシ等のエポキシ化合物、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート(THPIC)等のアルコール類、ペルオキシドによるラジカル硬化あるいはUV硬化や電子線硬化に用いる不飽和基含有化合物としてのポリビニル化合物、ポリアリル化合物、グリコールやポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸の反応物等のビニル化合物等が挙げられる。

【0036】更に必要であれば、光開始剤、重合開始剤あるいは触媒を添加し、硬化の促進を図るのがより好ましい。光開始剤としては、ベンゾイン類、アントラキノン類、ベンゾフェノン類、含イオウ化合物類やジメチルベンジルケタール等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。重合開始剤としては、例えば、t-ブチ



ルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のような過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のようなアゾ化合物などが挙げられる。触媒としては、例えば、Co化合物、Pb化合物などが挙げられる。

【0037】本発明における追加の高分子化合物は、数平均分子量1, 000以上のものが好ましく、インク組成物の膜強度の面、顔料の被膜の製造面から、数平均分子量が3, 000~100, 000の範囲のものがより好ましい。

【0038】追加の高分子化合物の好ましい例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等のポリビニル系、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、尿素樹脂等のアミノ系、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、フッ素系等の高分子化合物、あるいはそれらの共重合体または混合物などが挙げられる。

#### 【0039】d) その他の成分

本発明による着色剤は、基本的には、上記した成分によって構成されるものであるが、さらにその他の成分を含んでなるものであってもよい。その他の成分としては、着色剤中に含まれるものとして、チタン、アルミのような無機物質、顔料誘導体、顔料分散剤、顔料湿潤剤、有機溶剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、あるいはインク組成物用の賦形剤等が挙げられる。

#### 【0040】着色剤の製造

着色剤は、特開平9-151342号、特開平10-140065号、特開平11-209672号、特開平11-172180号、特開平10-25440号、または特開平11-43636号に開示されている方法によって製造することができる。これら公開公報に開示されている製造方法について、以下に概説する。

【0041】特開平9-151342号および特開平10-140065号には、「転相法」と「酸析法」とが開示されている。

#### a) 「転相法」

本発明において、「転相法」とは、基本的には、自己分散能または溶解能を有する樹脂と顔料との混合溶融物を水に分散させる、自己分散（転相乳化）化方法をいう。また、この混合溶融物には、前記した硬化剤または追加の高分子化合物を含んでなるものであってもよい。ここで、混合溶融物とは、溶解せず混合した状態、また溶解して混合した状態、またはこれら両者の状態のいずれの

状態をも含むものをいう。

#### 【0042】b) 「酸析法」

本発明において、「酸析法」とは、樹脂と顔料とからなる含水ケーキを用意し、その含水ケーキ中の、樹脂が含有してなるアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物を用いて中和することによって、着色剤を製造する方法をいう。

【0043】「酸析法」は具体的には、(1) 樹脂と顔料とをアルカリ性水性媒体中に分散し、また、必要に応じて加熱処理を行なって樹脂をゲル化し、(2) pHを中性または酸性にすることによって樹脂を疎水化して、樹脂を顔料に固着する工程と、(3) 必要に応じて、濾過および水洗を行なって、含水ケーキを得る工程と、(4) 含水ケーキを中の、樹脂が含有してなるアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物を用いて中和し、その後、水性媒体中に再分散する工程と、(5) 必要に応じて加熱処理を行ない樹脂のゲル化を図る工程とを含んでなるものである。上記の、「転相法」および「酸析法」のより具体的な製造方法は、特開平9-151342号、特開平10-140065号に開示されているものと同様であってよい。

【0044】特開平11-209672号公報および特開平11-172180号には、着色剤の製造方法が開示されている。この製法の概要は、基本的には次の製造工程からなる。

(1) アニオン性基を有する樹脂またはそれを有機溶剤に溶解した溶液と塩基性化合物とを混合して中和することと、(2) この混合液に顔料を混合して懸濁液とした後に、分散機等で顔料を分散して顔料分散液を得ることと、(3) 必要に応じて、溶剤を蒸留して除くことと、(4) 酸性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂を析出させることによって、顔料をアニオン性基を有する樹脂で被覆することと、(5) 必要に応じて、濾過および水洗を行うことと、(6) 塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂のアニオン性基を中和して、水性媒体中に分散させて水性分散体を得ることとを含んでなるものである。なお、より具体的な製造方法は特開平11-209672号公報および特開平11-172180号に開示されているものと同様であってよい。

#### 【0045】浸透剤

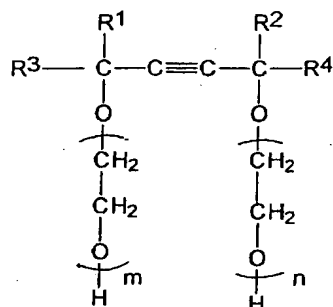
更に、本発明によるインク組成物は、浸透剤としてアセチレングリコール系界面活性剤、ポリシロキサン系界面活性剤、またはその両方を含んでなる。

#### (a) アセチレングリコール系界面活性剤

本発明において好ましいアセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

#### 【化4】

15



【上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、および $\text{R}^4$ は独立してアルキル基（好ましくは炭素数1～6のアルキル基）を表す】

【0046】上記の式で表される化合物の中で特に好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記の式(1)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール82、104、440、465、485、またはTG（いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（以上 日信化学社製 商品名）が挙げられる。

【0047】このアセチレングリコール系界面活性剤の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.1～5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5～3重量%程度である。

#### (b) ポリシロキサン系界面活性剤

本発明によるインク組成物は、上記した式(1)の化合物を含んでなる。

【0048】式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、独立して、 $\text{C}_{1-6}$ アルキル基、好ましくはメチル基を表す。 $j$ および $k$ は、独立して、1以上の整数を表すが、好ましくは1～2である。また、 $m$ および $n$ は0以上の整数を表すが、但し $m+n$ は1以上の整数を表す。好ましくは $m+n$ は2～4である。

【0049】本発明の好ましい態様によれば、式(1)の化合物として、 $j=k+1$ を満足するものが好ましい。また別の本発明の好ましい態様によれば、式(1)の化合物として、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が全てメチル基を表し、 $j$ が2を表し、 $k$ が1を表し、 $l$ が1を表し、 $m$ が1以上の整数を表し、 $n$ が0を表すものが好ましい。

【0050】式(1)の化合物の添加量は適宜決定されてよいが、0.03～3重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%程度であり、さらに好ましくは0.3～1重量%程度である。

【0051】式(1)の化合物は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビッケミー・ジャパン株式会社より、シリコン系界面活性剤BYK-345、同346、同348が利用可能である。

16

#### 【0052】水溶性有機溶剤

##### (c) 多価アルコールのアルキルエーテル誘導体

本発明によるインク組成物は、水性有機溶媒として、アルキルの炭素数は3以上である、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体を少なくとも含んでなる。アルキル基部分の炭素数は好ましくは3以上、6以下である。

【0053】アルキルの炭素数が3以上である、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体の好ましい具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $i$ so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $i$ so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ- $t$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ- $t$ -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノ- $t$ -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- $i$ so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- $n$ -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ- $i$ so-プロピルエーテル等が挙げられる。

【0054】この多価アルコールのアルキルエーテル誘導体の添加量は適宜決定されてよいが、インク組成物に対して1～15重量%程度が好ましく、より好ましくは1～10重量%程度である。

##### 30 【0055】(d) 1, 2-アルカンジオール

1, 2-アルカンジオールは、好ましくは1, 2- $\text{C}_{1-8}$ アルカンジオールであり、好ましくは1, 2- $\text{C}_{1-6}$ アルカンジオールであり、最も好ましくは1, 2-ヘキサジオールである。1, 2-アルカンジオールの添加量は適宜決定されてよいが、1～15重量%程度が好ましく、より好ましくは2～10重量%程度である。

#### 【0056】水、水溶性有機溶媒、およびその他の任意の成分

40 本発明におけるインク組成物は、水性溶媒として水と水溶性有機溶媒からなるものを用いるのが好ましい。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0057】また、水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、 $n$ -プロピルアルコール、 $i$ so-プロピルア

ルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインク組成物に対して1~10重量%程度の範囲が好ましく、より好ましくは1~5重量%程度の範囲である。

【0058】また、本発明の好ましい態様によれば、前記した水溶性有機溶媒の中でも、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の利用が好ましい。沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用はインク組成物の保水と湿潤性をもたらす。この結果、インク組成物を長期間保管しても顔料の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。さらに、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持するインク組成物が実現できる。さらに、印刷中もしくは印刷中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることもなく、高い吐出安定性が得られる。

【0059】沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1、4-ジオール（235℃）、2-エチル-1、3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2、4-ペンタジオール（197℃）、1-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257~260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。本発明にあつては、上記の中でも沸点が200℃以上であるものがより好ましい。これら水溶性有機溶媒の含有量は好ましくは10~40重量%程度であり、より好ましくは10~20重量%である。

【0060】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、糖、三級アミン、または水酸化アルカリを含んでなることができる。糖および三級アミンの添加は湿潤性をもたらす。

【0061】糖の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類が

挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などが挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。これら糖類の添加量は0.1~40重量%程度が好ましく、より好ましくは1~30重量%程度である。

【0062】三級アミンの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは単独または二種以上の混合物として使用されてよい。これら三級アミンのインク組成物への添加量は、0.1~10重量%程度が好ましく、より好ましくは、0.5~5重量%である。

【0063】水酸化アルカリの具体例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、その添加量は0.01~5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.05~3重量%程度である。

【0064】本発明によるインク組成物は、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤・防かび剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、溶解助剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤などを添加することができる。

【0065】防腐剤・防かび剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1、2-ジベンゾチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などがあげられる。

【0066】さらに、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他炭酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、

テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げることができる。

【0067】また、本発明によるインク組成物は紫外線吸収剤を含むことができ、その例としてはチバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024、ランタニドの酸化物が挙げられる。

【0068】本発明によるインク組成物は、その表面張力が20~40mN/m程度の範囲、好ましくは15~30mN/m程度の範囲であるのが好ましい。

#### 【0069】インク組成物の製造方法

本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず樹脂と必要に応じて硬化剤または追加の高分子化合物とを高分子分散剤とを分散させた分散樹脂溶液を調製する。調製した分散樹脂溶液と顔料とを適当

n-ブチルメタクリレート	40重量%
n-ブチルアクリレート	5重量%
スチレン	20重量%
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15重量%
メタクリル酸	20重量%

【0073】次に、メチルエチルケトン500gを1lフラスコに入れて、窒素雰囲気下で撹拌しながら75℃まで昇温させた。75℃、撹拌状態で上記混合液を3時間にわたって滴下した。さらに75℃、撹拌状態で8時間反応を続けた。その後、反応生成物を25℃まで自然冷却した後、固形分が50%になるようにメチルエチルケトンを加えて希釈した。酸価(KOH)130、平均分子量15000の分散樹脂液1を得た。

n-ブチルメタクリレート	70重量%
n-ブチルアクリレート	5重量%
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15重量%
メタクリル酸	10重量%

#### 【0076】着色剤：顔料分散液の調製

##### 顔料分散液A~D

顔料	15重量%
5%水酸化カリウム水溶液	4重量%
分散樹脂溶液1	10重量%
超純水	残量

【0077】まず、顔料と上記で合成した分散樹脂溶液とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、混合物の1.5倍量(重量))とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の成分を加え常温で20分間撹拌した後、5μmのメンブランフィルターでろ過した。得られ

\* 分散機(例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど)で混合し、均一な着色剤を調製して、次いで、水、水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させてインク溶液を調製する。充分に撹拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

#### 10 【0070】

【実施例】以下の実施例により本発明の内容を明確に説明するが、本発明の範囲は下記の実施例に限定されるものではない。

#### 【0071】分散樹脂の合成

##### 分散樹脂液1

1リットルビーカーに、下記組成の成分を全量が500gになるように混合し、さらに重合開始剤としてtert-ブチルパーオキシオクトエートを4g添加して、混合液を得た。

#### 20 【0072】

#### ※ 【0074】分散樹脂液2

成分が下記に示されたものであり、重合開始剤としてのtert-ブチルパーオキシオクトエートが5gである以外は、上記分散樹脂溶液1と同一の方法によって、酸価(KOH)70、平均分子量13000の分散樹脂溶液2を得た。

#### 【0075】

★ 下記表に示された成分を用いて顔料分散液を調製した。

#### ★ 40

15重量%
4重量%
10重量%
残量

たろ物を80℃、常圧下で溶剤を蒸留した。さらに、撹拌しながら1規定の塩酸溶液を滴下して、樹脂層を凝結した。これを水洗しながら吸引ろ過し顔料の含水ケーキを得た。この含水ケーキを撹拌しながら、5%の水酸化カリウム水溶液を滴下し、液性をpH9±0.5に調整して、さらに固形分が20%になるように超純水を加

え、顔料分散液を得た。

【0078】なお、得られた顔料分散液A～Dの顔料は以下の通りであった。

顔料分散液A：C. I. ピグメントレッド 122

顔料分散液B：C. I. ピグメントイエロー128

顔料

5%水酸化カリウム水溶液

分散樹脂溶液2

超純水

なお、得られた顔料分散液E～Hの顔料は以下の通りであった。

顔料分散液E：C. I. ピグメントレッド 122

顔料分散液F：C. I. ピグメントイエロー74

顔料分散液G：C. I. ピグメントブルー15：3

顔料分散液H：カーボンブラック

#### インク組成物1

顔料分散液A	20	重量%
(顔料：C. I. ピグメントレッド 122)		
グリセリン	15	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	8	重量%
サーフィノール465	0.9	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
エチレングリコール	5	重量%
2-ピロリドン	3	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0082】

#### インク組成物2

顔料分散液B	25	重量%
(顔料：C. I. ピグメントイエロー128)		
グリセリン	12	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
サーフィノール465	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
エチレングリコール	8	重量%
2-ピロリドン	4	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0083】

#### インク組成物3

顔料分散液C	14	重量%
(顔料：C. I. ピグメントブルー15：3)		
グリセリン	16	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
サーフィノール465	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
エチレングリコール	8	重量%
2-ピロリドン	4	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

\* 顔料分散液C：C. I. ピグメントブルー15：3

顔料分散液D：カーボンブラック

【0079】顔料分散液E～H

下記の成分を用いた以外は、上記顔料分散液A～Dと同様の方法によって、顔料分散液E～Hを得た。

20重量%

5重量%

20重量%

残量

10※【0080】インク組成物の調製

顔料分散液以外の成分を攪拌して混合溶液を用意し、次いで、顔料分散剤を攪拌しながら、この中に上記混合溶液を滴下して、以下の組成のインク組成物1～8を得た。

※【0081】

【0084】

インク組成物4

顔料分散液D	15	重量%
(顔料:カーボンブラック)		
グリセリン	10	重量%
ジエチレングリコール	5	重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
オルフィンSTG	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
エチレングリコール	2	重量%
2-ピロリドン	5	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0085】

インク組成物5

顔料分散液E	25	重量%
(顔料:C. I. ピグメントレッド 122)		
グリセリン	16	重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6	重量%
サーフィノール465	1.0	重量%
トリエタノールアミン	0.9	重量%
2-ピロリドン	3	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0086】

インク組成物6

顔料分散液F	30	重量%
(顔料:C. I. ピグメントイエロー74)		
グリセリン	12	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
オルフィンSTG	1	重量%
トリエタノールアミン	0.5	重量%
エチレングリコール	2	重量%
2-ピロリドン	4	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0087】

インク組成物7

顔料分散液G	15	重量%
(顔料:C. I. ピグメントブルー15:3)		
グリセリン	15	重量%
ジエチレングリコール	5	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
オルフィンSTG	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
2-ピロリドン	5	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0088】

インク組成物8

25

26

顔料分散液H	20	重量%
(顔料：カーボンブラック)		
グリセリン	12	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
サーフィノール465	0.8	重量%
トリエタノールアミン	0.9	重量%
エチレングリコール	5	重量%
2-ピロリドン	2	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0089】

インク組成物9

顔料分散液A	20	重量%
(顔料：C. I. ピグメントレッド 122)		
グリセリン	15	重量%
サーフィノール465	0.9	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
1, 2-ヘキサンジオール	4	重量%
エチレングリコール	8	重量%
2-ピロリドン	3	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0090】

インク組成物10

顔料分散液B	25	重量%
(顔料：C. I. ピグメントイエロー128)		
グリセリン	13	重量%
サーフィノール465	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
1, 2-ヘキサンジオール	3	重量%
エチレングリコール	9	重量%
2-ピロリドン	4	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0091】

インク組成物11

顔料分散液C	14	重量%
(顔料：C. I. ピグメントブルー15:3)		
グリセリン	16	重量%
サーフィノール465	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
1, 2-ヘキサンジオール	3	重量%
エチレングリコール	9	重量%
2-ピロリドン	4	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0092】

インク組成物12

顔料分散液D	15	重量%
(顔料：カーボンブラック)		

27

28

グリセリン	10	重量%
ジエチレングリコール	5	重量%
オルフィンSTG	1	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
1, 2-ヘキサジオール	3	重量%
エチレングリコール	4	重量%
2-ピロリドン	5	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0093】

10

インク組成物13

顔料分散液E	25	重量%
(顔料: C. I. ピグメントレッド 122)		
グリセリン	15	重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	6	重量%
1, 2-ヘキサジオール	3	重量%
BYK-348	0.5	重量%
トリエタノールアミン	0.9	重量%
2-ピロリドン	3	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0094】

インク組成物14

顔料分散液F	30	重量%
(顔料: C. I. ピグメントイエロー74)		
グリセリン	11	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
1, 2-ヘキサジオール	3	重量%
BYK-348	0.5	重量%
トリエタノールアミン	0.5	重量%
エチレングリコール	2	重量%
2-ピロリドン	3	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0095】

インク組成物15

顔料分散液G	15	重量%
(顔料: C. I. ピグメントブルー15:3)		
グリセリン	15	重量%
ジエチレングリコール	3	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
1, 2-ヘキサジオール	3	重量%
BYK-348	0.5	重量%
トリエタノールアミン	0.7	重量%
2-ピロリドン	5	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

【0096】

インク組成物16

顔料分散液H	20	重量%
--------	----	-----



(顔料：カーボンブラック)

グリセリン	12	重量%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	重量%
1, 2-ヘキサジオール	3	重量%
BYK-348	0.5	重量%
トリエタノールアミン	0.9	重量%
エチレングリコール	5	重量%
2-ピロリドン	2	重量%
EDTA	0.05	重量%
超純水		残量

## 【0097】印刷評価試験

インクジェットプリンタEM-900C（セイコーエプソン株式会社製）を用いて、上記で調製したインク組成物を、インクジェット専用記録媒体（セイコーエプソン株式会社製、専用光沢フィルム）に印刷した。吐出インク量は1/360dpiあたり0.040μgとし、解像度は360dpi×360dpiとした。

## 【0098】評価1：印刷安定性評価

上記プリンタにインク組成物を充填して、常温下または40℃（20%RH）で連続印刷した。その際のドット抜け、およびインクの飛び散りの有無を観察した。評価は下記の基準によって行い、その結果は、下記の表に示される通りであった。

評価A：48時間経過後、ドット抜け、またはインクの飛び散りの発生が10回未満であった。

評価B：48時間経過後、ドット抜け、またはインクの飛び散りの発生が10回であった。

評価C：24時間経過後、ドット抜け、またはインクの飛び散りの発生が10回発生した。

評価D：24時間経過後、ドット抜け、またはインクの飛び散りの発生が10回超過であった。

## 【0099】評価2：目詰まり信頼性評価

上記プリンタの記録ヘッドに、インク組成物を充填して、10分間連続して英数文字を印刷した。その後、プリンタを停止し、キャップをせずに、温度40℃、湿度25%RHの環境下で、2週間放置した。放置後に再び英数文字を印刷し、放置前と同等の印刷品質が得られるまでに要したクリーニング回数を調べた。評価は下記の基準によって行い、その結果は下記の表に示される通りであった。

評価A：0～2回のクリーニング動作で初期と同等の印

\* 刷品質が得られた。

評価B：3～5回のクリーニング動作で初期と同等の印刷品質が得られた。

評価C：6回以上のクリーニング動作を要しないと、初期と同等の印刷品質が得られなかった。

## 【0100】評価3：インク定着性評価

上記記録媒体にベタおよびキャラクタ文字を印字した。その直後に記録媒体の印刷面を25℃、湿度50%RHの環境下で指で強く擦った。その結果を下記の基準によって評価した。その結果は下記の表に示される通りであった。

評価A：印刷の汚れがなく、インクの剥離が全くなかった。

評価B：印刷の汚れとインクの剥離がわずかに発生したが、文字を識別するのに問題はなかった。

評価C：印刷の汚れとインクの剥離がともに発生した。

## 【0101】評価4：インクの保存安定性評価

インク組成物を、テフロン（登録商標）製の瓶に50g秤取り、密閉した状態で70℃で10日間放置した。放置後のインク組成物の粘度と粒度分布の物性を測定した。評価は、下記の基準によって行い、その結果は、下記の表に示される通りであった。

評価A：粘度、粒度分布の測定値の差が放置前後で2重量%未満であった。

評価B：粘度、粒度分布の測定値の差が放置前後で5重量%未満であった。

評価C：粘度、粒度分布の測定値の差が放置前後で10重量%未満であった。

評価D：粘度、粒度分布の測定値の差が放置前後で10重量%以上であった。

## 【0102】

## 評価試験

インク組成物	1	2	3	4
常温/40℃				
1	A/B	A	A	A
2	A/B	A	A	A
3	A/A	A	A	A
4	A/A	A	A	A
5	A/A	A	A	A
6	A/B	A	A	A

7	A/B	A	A	A
8	A/A	A	A	A
9	A/B	A	A	A
10	A/A	A	A	A
11	A/A	A	A	A
12	A/A	A	A	A
13	A/A	A	A	A
14	A/A	A	A	A
15	A/A	A	A	A
16	A/A	A	A	A
17	A/A	A	A	A
18	A/A	A	A	A

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年5月11日(2001. 5. 1

1)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

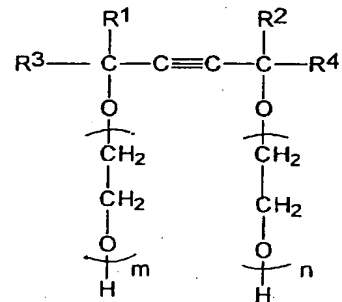
【補正対象項目名】請求項20

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項20】前記アセチレングリコール系界面活性剤が、下記式で表わされる化合物である、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【化2】



[上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、および $\text{R}^4$ は独立してアルキル基を表す]

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

C09C 3/10

B41J 3/04

101Y

(72)発明者 竹本清彦

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコー  
エプソン株式会社内

Fターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA52 BA53 BA55 BA59 BA62  
4J037 AA02 CC14 CC15 CC16 CC22  
CC23 CC24 CC25 CC26 CC27  
CC28 CC29 CC30 EE03 EE43  
FF23  
4J039 AD05 AD06 AD07 AD08 AD09  
AD10 AD20 AD22 AE02 AE03  
AE04 AE05 AE06 AE07 AE08  
AE11 BA04 BC09 BC13 BE01  
BE12 BE30 CA03 CA06 EA15  
EA16 EA17 EA19 EA20 EA21  
EA42 EA44 EA46 EA48 GA24